

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. November 2009 (05.11.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/133030 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: *C01B 3/06* (2006.01) *C01B 3/10* (2006.01)
- (74) Anwalt: HEUSCH, Christian; OK pat AG, Chamerstrasse 50, CH-6300 Zug (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054959
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 24. April 2009 (24.04.2009)
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2008 021 562.7  
30. April 2008 (30.04.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): VOESTALPINE STAHL GMBH [AT/AT]; Voestalpine-Strasse 3, A-4020 Linz (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEISS, Josef [AT/AT]; Nöbauerstrasse 38, A-4040 Linz (AT). MI-ZELLI, Herbert [AT/AT]; Steinfeld 24, A-4563 Micheldorf (AT). REISINGER, Peter [AT/AT]; Kefergutstrasse 60, A-4020 Linz (AT).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REACTING AND EXPLOITING METALLURGY RESIDUES TO FORM HYDROGEN GAS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMSETZUNG UND VERWERTUNG VON HÜTTENRESTSTOFFEN ZU WASSERSTOFFGAS

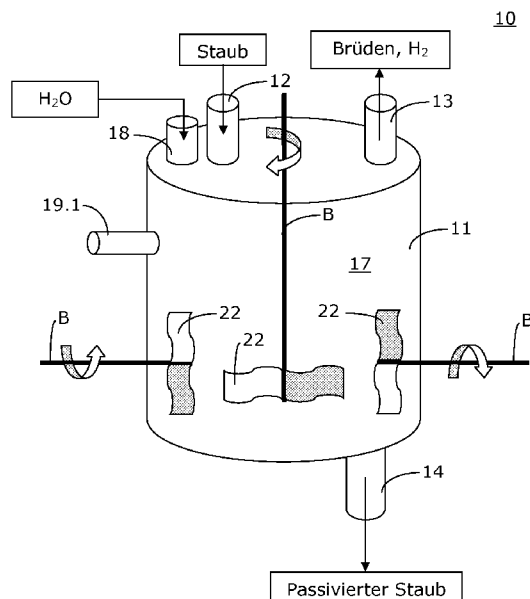


Fig. 2

(57) Abstract: A method and the use of such a method for reacting and exploiting hydrogen from metallurgy residues are disclosed. The metallurgy residue is brought into connection with water at a minimum temperature which is above 50°C and below 500°C. In this case, hydrogen gas results.

(57) Zusammenfassung: Verfahren und Verwendung eines solchen Verfahrens zur Umsetzung und Verwertung von Wasserstoff aus Hüttenreststoffen. Der Hüttenreststoff wird bei einer Mindesttemperatur, die oberhalb von 50°C und unterhalb von 500°C liegt, mit Wasser in Verbindung gebracht. Dabei entsteht Wasserstoffgas.

WO 2009/133030 A1



---

**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

voestalpine Stahl GmbH, Linz

---

5 V08-0006P-WO

PCT

10 **Verfahren zur Umsetzung und Verwertung von Hüttenreststoffen zu  
Wasserstoffgas**

---

[001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Umsetzung  
und Verwertung von Metallpartikel enthaltenden Hüttenreststoffen und auf die  
Verwendung von solchen Hüttenreststoffen, die in der metallerzeugenden bzw.  
15 metallverarbeitenden Industrie anfallen.

[002] Es wird die Priorität der deutschen Patentanmeldung DE 10 2008 021  
562.7 beansprucht, die am 30.4.2008 unter dem Titel „Verfahren zur Umsetzung  
und Verwertung von Hüttenreststoffen zu Wasserstoffgas“ eingereicht wurde.

20

[003] In Stahl- und anderen Metallwerken fallen große Mengen an Prozess- oder  
Hüttenstäuben (z.B. in Form von Metallstaub oder Stahlwerkstaub) an, die übli-  
cherweise in einem ersten Schritt so aufbereitet werden, dass sie transportfähig  
sind. Diese Stäube werden im Folgenden als Hüttenreststoffe bezeichnet.

25

[004] Die Transportfähigkeit wird durch das chemische Reaktionspotenzial ge-  
kennzeichnet. Für eine sichere Transportierbarkeit sollte dieses Reaktionspotenti-  
al möglichst gering sein.

30 [005] Hüttenreststoffe umfassen einen großen Anteil elementarer, respektive  
nicht-oxidierter Metalle, wie zum Beispiel Eisen.

[006] Aus der PCT-Publikation WO 2007/068025 A2 ist ein Ansatz bekannt, bei dem es um das Verbrennen von Stäuben mit Sauerstoff geht. Hier findet also eine Oxidation der Stäube statt. Dieser Vorgang ist exotherm. In einem nachgeschalteten Prozess wird dann mittels eines Reduktionsprozesses elementares  
5 Zink bereit gestellt. Dieser Reduktionsvorgang ist endotherm und es muss Primärenergie zugeführt werden. Gemäß der genannten Publikation dient Koks als Primärenergielieferant und als Reduktionsmittel. Weitere Energie wird durch eine Induktionsheizung dem Prozess zugeführt. WO 2007/068025 A2 beschreibt somit das Bereitstellen von hochreinem ZnO und die Möglichkeit des Abtrennens von  
10 CO.

[007] Der Druckschrift DE332891 A ist zu entnehmen, dass elementares Eisen mit Wasser zu Wasserstoff und Eisenoxid umgesetzt werden kann. Man geht gemäß DE332891 A von Eisen aus, das in einem Reduktionsprozess gewonnen  
15 wurde. Dieses elementare Eisen kann dann in einem Oxidationsverfahren oxidiert werden. Daraus ergibt sich ein Kreislauf in dem relativ reine Materialien eingesetzt werden. Dem genannten Dokument ist zu entnehmen, dass es bei reinem elementarem Eisen notwendig ist, eine alkalische Umgebung zu schaffen, um eine Umsetzung zu erreichen.

20

[008] Aus der Druckschrift DE 4410915 ist bekannt, dass unter idealen Bedingungen Eisen mit Wasser versetzt und zu Eisenoxid oxidiert werden kann, wobei Wasserstoff entsteht. Auch hier geht es um einen Kreislauf aus Oxidation und anschließender Reduktion. Die erforderliche Energiemenge wird hier solarthermisch zur Verfügung gestellt.  
25

[009] Es stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren sowie eine entsprechende Verwendung zu schaffen, die dazu geeignet sind Energie oder einen Energieträger aus diesen Hüttenreststoffen zu gewinnen.

30

[0010] Ausserdem soll dieser Vorgang möglichst kostengünstig, einfach und sicher sein.

## Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Gemäß Erfindung wird ein Verfahren bereit gestellt, das sich durch die Merkmale des Hauptanspruchs auszeichnet. Gemäß diesem Verfahren werden  
5 Hüttenreststoffe in einen Reaktionsbereich eingebracht und mit Wasser in flüssiger oder dampfförmiger Form versetzt und intensiv durchmischt. Außerdem wird gemäß Erfindung dafür gesorgt, dass die Hüttenreststoffe eine Temperatur aufweisen, die oberhalb von 50<sup>0</sup> C und unterhalb von 500<sup>0</sup> C liegt. Entweder werden die Hüttenreststoffe zu diesem Zweck erwärmt (z.B. mit Heizmitteln, oder durch  
10 wärmeerzeugende oder wärmeabgebende Zusatzstoffe, die im Hüttenreststoff vorhanden sind, oder durch die bewusste Zugabe wärmeerzeugender oder wärmeabgebender Zusatzstoffe), oder die Hüttenreststoffe befinden sich bereits beim Einbringen auf einem entsprechenden Temperaturniveau, da sie zum Beispiel aus einem Stahlwerk entnommen und in den Reaktionsbereich übergeben  
15 wurden.

[0012] Unter diesen Bedingungen wird dann in dem Reaktionsbereich Wasserstoffgas freigesetzt. Das wasserstoffhaltige Gas wird aus dem Reaktionsbereich entnommen und die verbleibenden Hüttenreststoffe werden aus dem Reaktionsbereich  
20 entfernt. In diesem Zusammenhang findet eine Oxidation der Metallanteile des Hüttenreststoffs statt und der Hüttenreststoff samt den oxidierten Metallanteilen wird abschließend aus dem Reaktionsbereich entnommen.

[0013] Vorzugsweise werden durch das Vorgeben von Inertbedingungen explosionsgeschützte Bedingungen im Reaktionsbereich sichergestellt.  
25

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Inertbedingungen sichergestellt indem z.B. Zündquellen vermieden oder entfernt werden.

30 [0015] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden zusätzlich oder alternativ zu dem Vermeiden von Zündquellen dadurch Inertbedingungen vorgegeben, dass vor dem Einbringen von Wasser (in Flüssig- oder Dampfform) ein Inertgas (vorzugsweise Stickstoff) eingeleitet wird, um den Reaktor zu „spülen“.

[0016] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird vorab eine Grundinertisierung vorgenommen, bevor dann der Prozess unter Überdruck ausgeführt wird. Durch das Vorgeben von Bedingungen, die den Aufbau eines Überdrucks ermöglichen, stellen sich Inertbedingungen ein, da zum einen permanent Wasserdampf entsteht und zum anderen eine Einkondensation von Luft vermieden wird. Dadurch wird der Sauerstoffanteil im Inneren des Reaktors stets in einem Bereich gehalten, der im nichtexplosiven Bereich des Wasserstoff-Sauerstoff Gasmisches liegt. Dieser Ansatz wird auch als selbstinertisierend bezeichnet. Vorzugsweise beträgt der Sauerstoffanteil des Wasserstoff-Sauerstoff Gasmisches weniger als 4%, und vorzugsweise weniger als 2% und besonders bevorzugt weniger als 1%.

[0017] Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass aus (Hütten-) Reststoffen der metall erzeugenden bzw. -verarbeitenden Industrie Wasserstoffgas erzeugt werden kann. Diese Form der Wasserstofferzeugung lässt sich besonders vorteilhaft mit anderen Prozessen – insbesondere Agglomerationsprozessen - verbinden und kann dadurch eventuell nochmals effizienter und günstiger werden.

[0018] Weiterhin wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Zusatzstoff CaO als wärmeerzeugender Zusatzstoff und als Bindemittel dem Prozess hinzugeben, oder dieser Zusatzstoff ist bereits im Staub vorhanden, um die Temperaturführung des Prozesses effektiv und einfach beeinflussen zu können.

[0019] Es ist ein Vorteil des Einsetzens von vorhandenem CaO, oder des Zusetzens von CaO, dass dieser Zusatzstoff einerseits beim Vermengen mit Wasser Wärme abgibt, die eine Beschleunigung der Umsetzung zu Wasserstoff bewirkt, und dass dieser Zusatzstoff andererseits eine gewisse bindende oder haftbildende Wirkung auf die Hüttenreststoffe hat. Durch diese Wirkung können die Hüttenreststoffe z.B. in einem nachfolgenden, optionalen Schritt agglomeriert werden.

[0020] Außerdem wird eine Verwendung von Hüttenreststoffen vorgeschlagen, die Metallstaub und einen Alkalioxidanteil oder einen Erdalkalioxidanteil als Zu-

satzstoff umfassen, um Wasserstoffgas zu erzeugen. Zu diesem Zweck werden die Hüttenreststoffe mit Wasser versetzt, durchmischt und der Metallstaub wird auf einer Temperatur gehalten, die oberhalb von 50<sup>0</sup> C und unterhalb von 500<sup>0</sup> C liegt.

5

[0021] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung bilden die Gegenstände der abhängigen Ansprüche.

## 10 ZEICHNUNGEN

[0022] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher beschrieben. Es zeigen:

**FIG. 1** eine schematische Darstellung einer ersten erfindungsgemässen Vorrichtung;

15

**FIG. 2** eine schematische Darstellung einer zweiten erfindungsgemässen Vorrichtung.

20

### Detaillierte Beschreibung

[0023] Gemäß Erfindung werden Hüttenreststoffe, die Metallstaub, Metallpulver, Bröckelmetalle oder anderen partikelförmige Metalle enthalten, einem neuartigen Umsetzungsprozess unterzogen. Der Einfachheit halber werden diese Ausgangsmaterialien hier gesamthaft als Hüttenreststoffe bezeichnet. Vorzugsweise beinhalten die Hüttenreststoffe Eisenpartikel in Form von Eisenfeinstaub, Eisengrobstaub, Feineisen, Bröckeleisen und Partikel anderer unedler Metalle. Als unedle Metalle werden im vorliegenden Zusammenhang Metalle bezeichnet, die bei Normalbedingungen mit dem Sauerstoff aus der Luft reagieren, respektive oxidieren. Der Metallanteil der Hüttenreststoffe wird hier mit Me bezeichnet.

30

[0024] Vorzugsweise umfassen die Hüttenreststoffe gemäss Erfindung metallische Fein- und/oder Grobstäube mit einer sehr grossen spezifischen Oberfläche. Eine besonders schnelle und effiziente Umsetzung zu Wasserstoff ergibt sich bei Hüttenreststoffen, deren Metallstaubanteil den in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Bedingungen genügt:

Tabelle 1	
	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]
Erfindungsgemässer Feinstaub	5'000 bis 5'000'000
Erfindungsgemässer Grobstaub	20'000 bis 1'500'000
Erfindungsgemässe Staubmischung aus Fein- und Grobstaub	5'000 bis 5'000'000

[0025] Ganz besonders bevorzugt sind Hüttenreststoffe, deren Metallstaubanteil den in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Bedingungen genügt:

Tabelle 2	
	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]
Erfindungsgemässer Feinstaub	400'000 bis 600'000
Erfindungsgemässer Grobstaub	60'000 bis 80'000
Erfindungsgemässe Staubmischung aus Fein- und Grobstaub	150'000 bis 180'000

[0026] Vorzugsweise umfassen die Hüttenreststoffe gemäss Erfindung bis zu 100% der metallische Fein- und/oder Grobstäube mit der folgenden Zusammensetzung (siehe Tabelle 3):

5

10

15

20

Tabelle 3		
	Feinstaubzusammensetzung in %	Grobstaubzusammensetzung in %
CaO	5 - 15	15 - 30
Fe-ges	40 - 50	35 - 40
Fe-met	8 - 15	20 - 25
FeO	16 - 19	13 - 17
Mg	1 - 2	3 - 5
Zn	6 - 40	2 - 10
Feuchte	< 0,1	< 0,1

[0027] In dieser und der folgenden tabellarischen Auflistung steht der Begriff Fe-ges für den gesamten Eisenanteil. Dieser gesamte Eisenanteil umfasst sowohl den metallischen Eisenanteil (Fe-met), als auch z.B. die Metalloxide (FeO).

5

[0028] Tabelle 4 zeigt eine besonders bevorzugte Zusammensetzung aus Fein- und Grobstaub:

Tabelle 4	
	Zusammensetzung einer erfindungsgemässe Staubmischung aus Fein- und Grobstaub in %
CaO	5 - 30
Fe-ges	35 - 50
Fe-met	8 - 25
FeO	13 - 19
Mg	1 - 5
Zn	2 - 40
Feuchte	< 0,1

10 [0029] Verallgemeinert kann gesagt werden, dass die metallischen Fein- und/oder Grobstäube, die bis zu 100% des Hüttenreststoffs ausmachen können, der gemäss Erfindung zum Einsatz kommt, mindestens einen kleinen Anteil eines

Erdalkalioxids und/oder Alkalioxids (vorzugsweise Calciumoxid, CaO, oder Kaliumoxid, K<sub>2</sub>O) als Zusatzstoff umfasst. Der Anteil des Alkalioxids oder Erdalkalioxids beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 30% des Staubs.

5 [0030] Der Einsatz des Erdalkalioxids oder Alkalioxids erfolgt primär aus einem Grund. Wenn dem Hüttenreststoff nämlich Wasser zugeführt wird, wie es die Erfindung vorsieht, so entsteht Wärme (z.B. bei der exothermen Reaktion von CaO zu Ca(OH)<sub>2</sub>; Kalklöschreaktion genannt). Diese Wärme, die in dem Hüttenreststoff durch den Erdalkalioxidanteil oder den Alkalioxidanteil entsteht, führt zu einer schnelleren und besseren Umsetzung der metallischen Anteile des Hüttenreststoffes zu Wasserstoff. Hier wird das Alkalioxid oder Erdalkalioxid also wegen  
10 der wärmeerzeugenden oder wärmeerhöhenden Wirkung eingesetzt.

[0031] Zusätzlich kann das Alkalioxid oder Erdalkalioxid dazu dienen, die Bestandteile oder Anteile des Hüttenreststoffes nach der erfolgten Freisetzung von Wasserstoff miteinander zu verbinden (Aggregatbildung genannt). D.h., das Alkalioxid oder Erdalkalioxid dient als Bindemittel, indem die Löschreaktion zur Erzeugung von Bindemittel genutzt wird.  
15

20 [0032] Dies alles vorausgeschickt, liegt der Erfindung die folgende, vereinfachte Reaktionsgleichung zu Grunde:  $x \text{ Me} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_x\text{O} + \text{H}_2$  (In dieser Gleichung steht Me für den Metallanteil; vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise, handelt es sich bei dem Metallanteil Me um Eisenpartikel Fe und/oder Zink- und/oder Aluminiumpartikel).

25

[0033] Die Erfindung lässt sich neben den erwähnten Eisenpartikeln besonders vorteilhaft auch auf Zink- und Aluminiumpartikel anwenden.

[0034] Die folgenden Staubkomponenten treten zum Beispiel in den Hüttenreststoffen von Stahlhütten auf:  
30

- metallisches Eisen, Fe-met, zwischen 8 und 25% vom Staub
- nichtmetallisches Eisen, wie z.B. Eisenoxid, FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zwischen 13 und 19% vom Staub,

- und eventuell auch andere Metalle oder Metallverbindungen, wie z.B. Mg (zwischen 1 und 5%) und/oder Zn (zwischen 2 und 12 %).

[0035] Häufig sind die folgenden Staubkomponenten zusätzlich in den Hüttenreststoffen vorhanden:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und Kohlenstoffanteile (C-ges). Je nach Stahlsorte, die in der Stahlhütte verarbeitet wird, sind eventuell auch die entsprechenden Legierungselemente (Chrom, Nickel, usw.) im Staub zu finden. Auch diese Stäube können in dem erfindungsgemässen Verfahren zu Wasserstoff umgesetzt werden.

10

[0036] Ein Vorteil der gegenständlichen Erfindung ist, wenn sie auf Feinstäube, Grobstäube oder Staubmischungen mit einer der in den Tabellen 1 oder 2 angegebenen spezifische Oberfläche angewendet wird, dass bei der Verarbeitung dieses Hüttenreststoffes zu einem transportablen Energieträger Wasserstoff in wirtschaftlich vernünftigem Ausmaß erzeugt werden kann, ohne einen grossen reaktionstechnischen und apparativen Zusatzaufwand betreiben zu müssen.

15

[0037] Besonders schnell und effizient gelingt diese Umsetzung bei den in Tabelle 3 oder in Tabelle 4 gezeigten Zusammensetzungen.

20

[0038] Gemäß Erfindung werden trockene Metallpartikel Me, z.B. in Form von trockenem Metallstaub in einem Reaktionsbereich 17 gezielt und kontrolliert mit Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Das Wasser kann je nach Bedarf und Ausführungsform in flüssiger Form oder als Dampf zugesetzt werden. Bei dem Oxidationsvorgang, der unter diesen Bedingungen abläuft, wird das Metall oxidiert und es entsteht aus dem Wasser ein sogenanntes Brüdengas oder ein Brüdenstrom, das/der Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) enthält. Ein wesentlicher Aspekt der entsprechenden Prozessführung ist die Temperatur. Je höher die Prozesstemperatur gewählt wird, desto höher liegt der Umsetzungsgrad der Reaktion. Die typische Temperaturbandbreite für die erfindungsgemässe Umsetzung liegt bei 50 bis 500 °C. Besonders bewährt haben sich für die erfindungsgemässe Umsetzung Temperaturen, die zwischen 150 und 300 °C liegen. Alle diese Temperaturwerte liegen deutlich unterhalb derjenigen

30

Werte, die anhand von Berechnungen und theoretischen Betrachtungen zu erwarten gewesen wären.

[0039] Der Begriff Brüdenstrom wird hier verwendet, um ein ausströmendes Gas zu beschreiben, das einen Anteil an Wasserstoffgas und eventuell auch Wasserdampf enthält. Der Begriff Brüdengas beschreibt das entsprechende Gas.

[0040] In diesem Zusammenhang ist wichtig festzustellen, dass die zuvor angegebenen Temperaturen deutlich unterhalb der als sehr kritisch angesehenen Selbstentzündungstemperatur des Wasserstoffs liegen, die bei ca. 560°C liegt. Dadurch ergibt sich ein ausreichend grosser Abstand zwischen den Temperaturen, die im erfindungsgemässen Verfahren zum Einsatz kommen und den Temperaturen, bei denen es zu einer Explosion kommen kann. Wasserstoff wird in Europa in die Explosionsgruppe IIC eingeteilt und sollte aus Sicherheitsgründen nicht Temperaturen ausgesetzt werden, die oberhalb der 560°C liegen. Diese Bedingung wird durch die Erfindung klar eingehalten.

[0041] Die Untersuchungen haben weiterhin ergeben, dass ein intensiver Phasenkontakt zwischen dem Feinstaub, dem Grobstaub oder der Staubbmischung und dem zugesetzten Wasser notwendig ist, um die Umsetzung zu Wasserstoff effizient zu gestalten. Daher werden bei den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Verhältnissen zwischen der Oberfläche und dem Volumen besonders schnelle und effiziente Umsetzungen erzielt. Ausserdem kann der Phasenkontakt deutlich verbessert werden, indem die Hüttenreststoffe im Reaktionsbereich durchmengt oder bewegt werden. Dieses Durchmengen oder Bewegen wird hier als intensive Durchmischung bezeichnet.

[0042] Weiterhin hat sich gezeigt, dass der Grad der Metallumsetzung auch von der Verweildauer oder der Reaktionszeit abhängt, die zur Verfügung steht. Generell gilt, dass die Umsetzung umso vollständiger erfolgt, umso länger die Metallpartikel Me mit dem Wasser zusammen bei einer Temperatur oberhalb der Mindesttemperatur von 50°C im Reaktionsbereich 17 (cf. Fig. 1 und Fig. 2) verbleiben.

[0043] Typische Werte (als Beispiel zu verstehen) für die Wasserzugabe liegen bei 3% Feuchte des Hüttenreststoffes aus dem Reaktor, d.h. bei 100kg trockenem Hüttenreststoff wird 3kg H<sub>2</sub>O beigemischt, bzw. 12 bis 14 % aus einem Granulator, der für die Agglomeration einem Reaktor nachgeschaltet sein kann.

[0044] Die Umsetzung der Metallpartikel Me findet in einem sogenannten Reaktionsbereich 17 statt, der wie folgt definiert werden kann. Bei einem Reaktionsbereich 17 handelt es sich im Sinne der Erfindung um eine Kammer oder einen Raum (cf. Fig. 2), der bei einem Batchprozess mindestens zeitweise von der Umgebung getrennt oder gegenüber der Umgebung abgeschlossen ist. Wenn ein kontinuierlicher Prozess zum Einsatz kommt, dann befindet sich der Reaktionsraum 17 vorzugsweise in einer Art Röhre (cf. Fig. 1).

[0045] Weitere Details einer ersten Vorrichtung 10 werden jetzt in Bezug auf die Fig. 1 beschrieben. Gezeigt ist eine Vorrichtung 10, die speziell zur Bereitstellung von Wasserstoff aus Hüttenreststoffen ausgelegt ist, die Metallpartikel Me umfassen. Die Vorrichtung 10 umfasst zu diesem Zweck einen röhrenförmigen Reaktor 11 in dessen Inneren ein Misch- und Förderorgan 20 (stark schematisiert dargestellt) gelagert ist. Diese Förderschnecke 20 wird durch einen Motor 21 angetrieben und dreht sich um die Rotationsachse A. Durch die Rotation wird der Hüttenreststoff, der durch eine Öffnung oder einen Einlass 12 in das Innere des Reaktors 11 gelangt, von links nach rechts befördert. Bei dieser Beförderung, die vorzugsweise kontinuierlich abläuft, wird der Hüttenreststoff durchgemengt. Vorzugsweise wird Wasser (in flüssiger Form oder in Dampfform) durch eine oder mehrere Düsen in den als Reaktionsbereich 17 bezeichneten Bereich des Reaktors 11 gelassen. In Fig. 1 sind mehrere solche Düsen angedeutet und mit dem Bezugszeichen 18 versehen. Wenn der Hüttenreststoff eine Temperatur hat, die oberhalb der Mindesttemperatur von 50<sup>0</sup>C liegt, beginnt sich Wasserstoff zu bilden. Dieser Wasserstoff kann durch einen Auslass 13 entnommen werden. Auf der rechten Seite des gezeigten Reaktors 10 befindet sich der Entnahmepunkt 14 für die Reststoffe, die hier auch als passivierter Staub bezeichnet werden.

[0046] Vorzugsweise ist der röhrenförmige Reaktor 11 mit radial nach innen weisenden Mischelementen oder Durchmischungsorganen, Kämmen oder Rippen ausgestattet, um den Grad der Durchmischung weiter zu erhöhen. Es können auch zwei parallel verlaufende Schnecken vorgesehen sein, deren Schaufeln oder  
5 Zähne ineinander greifen.

[0047] Weitere Details einer zweiten Vorrichtung 10 werden jetzt in Bezug auf die Fig. 2 beschrieben. Die in Fig. 2 gezeigte Vorrichtung 10 zeichnet sich dadurch aus, dass sie für einen Batch-Prozess (d.h. für einen diskontinuierlich ab-  
10 laufenden Prozess) ausgelegt ist. Der Hüttenreststoff gelangt durch eine Öffnung oder einen Einlass 12 in das Innere des Reaktors 11. Vorzugsweise wird von oben her Wasser (in flüssiger Form oder in Dampfform) durch eine oder mehrere Düsen 18 in den als Reaktionsbereich 17 bezeichneten Bereich des Reaktors 11 gelassen. Wenn der Hüttenreststoff eine Temperatur hat, die oberhalb der Min-  
15 desttemperatur von 50<sup>0</sup>C liegt, dann beginnt sich Wasserstoff zu bilden. Dieser Wasserstoff kann durch einen Auslass 13 entnommen werden. Die Verweildauer, die für eine Umsetzung notwendig ist, wird dadurch erzielt, dass der Hüttenreststoff mindestens während der Verweildauer im Reaktionsbereich 17 verbleibt und erst anschliessend an einem Entnahmepunkt 14 abgelassen wird.

20

[0048] Die Vorrichtung 10 nach Fig. 2 umfasst also einen in sich geschlossenen Batch-Reaktor 11, der den Reaktionsbereich 17 umschliesst. Um während der Verweildauer die Temperatur der Metallpartikel Me oberhalb der vorgegebenen Mindesttemperatur zu halten, können optionale Heizmittel im Bereich des Reak-  
25 tors 11 vorgesehen sein.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform kommt man jedoch vollkommen ohne Heizmittel oder dergleichen aus. In diesem bevorzugten Fall wird die notwendige Wärmeenergie entweder vorgegeben, indem der Hüttenreststoff mit der  
30 notwendigen Temperatur angeliefert wird, oder es wird eine exotherm ablaufende chemische Reaktion des Erdalkalioxidanteils oder Alkalioxidanteils ausgenutzt. Diese chemische Reaktion wird ausgelöst, indem das Wasser, das zugegeben wird, mit dem Erdalkalioxidanteil oder Alkalioxidanteil reagiert. Diese Art der Aus-

führungsform ist besonders bevorzugt, da der apparative Aufwand deutlich kleiner ist als bei Anlagen 10, die speziell beheizt werden müssen.

5 [0050] Es können in einer weiteren Ausführungsform auch mehrere kontinuierlich arbeitende Reaktoren hintereinander angeordnet werden.

[0051] Der Reaktionsbereich 17 kann in einer speziellen Ausführungsform extern (z.B. induktiv) oder intern (z.B. durch Heizstäbe) geheizt werden, um die notwendige Mindesttemperatur von 50°C vorzugeben. Hierzu können entsprechende Heizmittel im Reaktionsbereich 17 oder an dem Reaktor 11 angebracht sein. Zusätzlich können die Metallpartikel Me vorgeheizt werden, um dann bereits mit einer gewissen Grundtemperatur in den Reaktionsbereich 17 eingebracht zu werden, um sie dann dort mit Wasser zu versetzen. Die entsprechenden Heizmittel für das Vorheizen können im Bereich einer Metallpartikelzufuhr 12 angeordnet  
15 sein.

[0052] Die Umsetzung zu Wasserstoff kann beschleunigt, d.h. die Verweilzeit der Metallpartikel Me im Reaktionsbereich 17 verkürzt werden, indem man für eine Agitation (Durchmischung) der Metallpartikel Me sorgt.  
20

[0053] Bei den in den Figuren gezeigten Ausführungsformen handelt es sich um einfache, stark schematisierte Ausführungsformen. Die Darstellungen sind rein schematischer Natur und es liegt auf der Hand, dass z.B. der Reaktor 11 eine andere Form haben kann und dass die einzelnen Elemente anders ausgeführt und/oder anders angeordnet sein können.  
25

[0054] Der Reaktor 11 kann bei allen Ausführungsformen doppelwandig ausgeführt sein. Diese doppelwandige Ausführung bietet einen hervorragenden Explosionsschutz, da kein Sauerstoff von aussen eindringen oder Wasserstoff von Innen herausgelangen kann. Besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, bei denen der Zwischenraum, der sich durch die Doppelwandigkeit ergibt, mit einem inerten Gas, z.B. Stickstoff, gespült wird. Es können aber auch andere Zündschutzkapselungen zur Anwendung kommen.  
30

[0055] Jede der Ausführungsformen kann auch mit Mitteln zum Spülen 19.1 mit Inertgas ausgelegt sein, wie in den Figuren 1 und 2 angedeutet. Bei Bedarf wird durch diese Mittel 19.1 Inertgas in den Reaktionsbereich 17 gelassen, um diesen zu Spülen und um dadurch Inertbedingungen bereit zu stellen.

5

[0056] Die Metallpartikel Me speichern eine enorme Menge an Wärmeenergie und es ist daher möglich bei den gezeigten Ausführungsformen auf die externen oder internen Heizmittel ganz zu verzichten.

10

[0057] Falls die Metallpartikel Me direkt aus einem vorausgehenden Prozess in den Reaktionsbereich 17 eingebracht werden und falls die Metallpartikel Me eine bestimmte Grundtemperatur von dem Vorprozess aufweisen, können die externen oder internen Heizmittel kleiner dimensioniert oder weniger lang eingesetzt werden, oder es kann weniger Erdalkalioxidanteil oder Alkalioxidanteil eingesetzt werden, um die notwendige Wärme bereit zu stellen.

15

[0058] Ein möglicher Reaktionsbereich 17 ist vorteilhafterweise so ausgelegt, dass er vom Volumen her dazu in der Lage ist sowohl eine Charge der Metallpartikel Me samt Wasser aufzunehmen, als auch das Wasserstoffgas vollständig aufzunehmen, dass während der Verweildauer im Reaktionsbereich 17 entsteht. Wenn mit einer Lösung gearbeitet wird, die von Zeit zu Zeit durch das Öffnen eines Ventils das Wasserstoffgas in einen Wasserstoffdrucktank entleert, dann kann das Gasvolumen des Reaktionsbereichs 17 entsprechend kleiner ausgelegt sein.

20

25

[0059] Ein anderer möglicher Reaktionsbereich 17 ist vorteilhafterweise so ausgelegt, dass er vom Volumen her dazu in der Lage ist sowohl eine Charge der Metallpartikel samt dem Wasser aufzunehmen, als auch einen Teil des Wasserstoffgases aufzunehmen, das während der Verweildauer im Reaktionsbereich entsteht. Falls das Volumen so bemessen ist, dass nur ein Teil des Wasserstoffgases aufgenommen werden kann, so ist vorzugsweise ein Brüdenauslass mit Überdruckventil vorgesehen, das selbsttätig öffnet, wenn ein gewisser Gasdruck im Inneren des Reaktionsbereichs 17 entsteht. Durch das Öffnen des Überdruck-

30

ventils kann ein Teil des Wasserstoffgases abgelassen werden und es wird somit Raum für die weitere Gasentwicklung bereit gestellt.

[0060] Beim gleichzeitigen Vorhandensein von Zündquellen und zündfähigen Gasmischen können Explosionen im Gasraum auftreten. Um Explosionen zu vermeiden, sollte verhindert werden, dass Reste an Sauerstoff im Reaktionsbereich 17 vorhanden sind. Dadurch kann es zu keiner Explosion aufgrund von Knallgasbildung kommen. Vorzugsweise wird zusätzlich der Sauerstoffgehalt im Reaktionsbereich 17 vor dem Einsetzen der Umsetzung vorzugsweise abgesenkt. Das Absenken kann z.B. durch das Absaugen des im Reaktionsbereich 17 vorhandenen Gases geschehen. Der Gasbereich kann aber auch mit einem Inertgas (z.B. Stickstoff oder Argon) gespült werden. Der Schritt des Spülens kann auch zusätzlich zu dem Schritt des Absaugens ausgeführt werden, um die Sicherheit weiter zu erhöhen. Es kann auch ein Sauerstoffgetter (im Sinne eines Sauerstofffängers) eingesetzt werden, der Sauerstoff einfängt. Die Details einer Absauganlage sind in den Figuren 1 und 2 nicht gezeigt. Optionale Elemente der Gasspülanlage sind in den Figuren mit 19.1 bezeichnet.

[0061] Die Umsetzung zu Wasserstoff kann beschleunigt, d.h. die Verweilzeit der Metallpartikel Me im Reaktionsbereich 17 verkürzt werden, indem man für eine Agitation (Durchmischung) der Metallpartikel Me sorgt. Unter Agitation versteht man im vorliegenden Zusammenhang das Rühren, Bewegen oder Durchmengen der Metallpartikel Me im Reaktionsbereich 17. In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kommen entsprechende Agitationsmittel 22 zum Einsatz, wie in Fig. 2 angedeutet. Die Agitationsmittel sollten so ausgelegt sein, dass durch die entstehende Reibung mit dem Metallpartikeln Me keine Funkenbildung auftritt, da es ansonsten zu einer Entzündung und eventuell Explosion kommen kann. Daher verwendet man vorzugsweise beschichtete Rührwerke 22 oder Mischelemente, oder Rührwerke bzw. Mischelemente aus Keramik oder Kunststoff. Besonders bevorzugt sind Rührwerke oder Mischelemente, die auf demselben elektrischen Potential gehalten werden wie die Wandungen und anderen Elemente des Reaktionsbereichs 17, respektive des Reaktors 11. Diese Materialangaben beziehen sich in einer bevorzugten Ausführungsform auch auf die För-

derschnecke 20 und/oder auf die erwähnten optionalen, radial nach innen weisenden Elemente.

[0062] Da die Metallpartikel Me für eine gewisse Verweildauer in dem Reaktionsbereich 17 bleiben müssen, um eine weitestgehende Umsetzung zu Wasserstoff zu erzielen, handelt es sich bei der in Fig. 2 gezeigten Vorrichtung 10 um eine diskontinuierlich arbeitende Vorrichtung 10. Der diskontinuierlich arbeitende Prozess wird hier auch als Batch-Prozess bezeichnet, bei dem Charge für Charge umgesetzt wird. Bei dem Reaktor 11 nach Fig. 2 handelt es sich daher um einen Batch-Reaktor 11. Um den Durchsatz einer entsprechenden Verarbeitungsanlage (Vorrichtung 10) zu erhöhen, kann einerseits die Aufnahmemenge des Reaktionsbereichs 17 erhöht werden. Andererseits können aber zwei oder mehr solche Batch-Reaktoren 11 miteinander kombiniert werden. Besonders bevorzugt ist eine Zweifach-Batch-Vorrichtung oder eine Mehrfach-Batch-Vorrichtung, die drei oder mehr Reaktoren 11 aufweist.

[0063] Die gegenwärtig bevorzugte Vorrichtung 10 nach Fig. 1 zeichnet sich dadurch aus, dass der Reaktor 11 zur kontinuierlichen Umsetzung zu Wasserstoff ausgelegt ist. Die Länge der Reaktorröhre 11 und die Umdrehungsgeschwindigkeit und Steigung der Förderschnecke 20 definieren hier die Verweildauer, sprich die Durchlaufzeit.

[0064] Die Verweildauer beträgt je nach Ausführungsform mindestens 5 Minuten. Vorzugsweise beträgt die Verweildauer zwischen 15 Minuten und 150 Minuten.

[0065] Eine weitere bevorzugte Vorrichtung 10 zeichnet sich dadurch aus, dass im Bereich der Metallpartikelzufuhr 12 eine Magnetvorrichtung (vorzugsweise in Form eines starken Elektromagnets) angeordnet ist, um Metallpartikel Me von anderen nichtmetallischen Mischgutanteilen trennen zu können, bevor die Metallpartikel Me in den Reaktionsbereich 17 eingebracht werden. Dies erhöht die Effizienz des Verfahrens beträchtlich, da weniger Wärmeenergie pro Volumeneinheit

Metallpartikel Me erforderlich ist, um die gleiche Ausbeute an Wasserstoffgas zu erhalten.

[0066] In einigen metallverarbeitenden Werken fällt eine Mischung aus metallischem Feinstaub und Grobstaub an, die hier als Staubmischung bezeichnet wird. In diesem Fall kann man entweder den Feinstaub zusammen mit dem Grobstaub dem Umsetzungsprozess unterziehen, oder es wird eine Trennung (z.B. mittels Sieben) des Feinstaubes vom Grobstaub vorgenommen, bevor der Feinstaub und der Grobstaub getrennt voneinander der Umsetzung zugeführt werden. Der letztere Ansatz hat den Vorteil, dass die Umsetzung für den Feinstaub bei anderen Bedingungen erfolgen kann als die Umsetzung des Grobstaubs. Durch diese Trennung lassen sich die Umsetzungsprozesse einzeln optimieren, respektive steuern.

[0067] Besonders vorteilhaft ist die Kombination der Erfindung mit einem Prozess zur Agglomerierung, respektive zur Stückigmachung. Unter dem Begriff Agglomerierung versteht man hier die Metallstaubgranulierung, Metallstaubbrikettierung und die Metallstaubpelltierung. Besonders bevorzugt ist eine Kombination der Erfindung mit einem Prozess zur Metallstaubgranulierung. Diese Kombination ist aber nicht zwingend notwendig und ist daher optional. Bei der Agglomerierung kommt die beschriebene bindende Wirkung z.B. des Erdalkalioxids zum Einsatz.

[0068] Es ist ein Vorteil der Agglomerierung, dass die Metallpartikel Me durch die Agglomeration besser transportfähig gemacht werden. Ausserdem ist der agglomerierte Metallstaub ein Reststoff, der an verschiedenen Orten weiterverwertet werden kann.

[0069] Es wird als ein Vorteil der Erfindung angesehen, dass aus dem als Abfallprodukt anfallenden Metallpartikeln Me Wasserstoff als Energieträger gewonnen werden kann. Bei dem Wasserstoff handelt es sich somit um ein Nebenprodukt der eigentlichen Metallverarbeitung. Man nutzt dabei die Energie, die in den als Abfallprodukt vorliegenden Metallpartikeln steckt.

[0070] Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass die Metallpartikel quasi durch einen Oxidationsprozess passiviert werden, was zu einer sichereren Handhabung und Weiterverarbeitung führt.

- 5 [0071] Der anfallende Wasserstoff kann entweder vor Ort eingesetzt werden, zum Beispiel um als Energielieferant zu dienen, oder der Wasserstoff kann gespeichert und/oder abtransportiert werden. Je nach Verwendung des Wasserstoffs kann entweder der Zukauf von Energie oder Energieträgern reduziert werden, oder es können durch das Weiterveräusern des Wasserstoffs Einkünfte erzielt werden.
- 10

[0072] Es ist ein Vorteil der Erfindung, dass z.B. Rückgut aus der Heissentaubung oder der kalten Trockenentstaubung, sowie Staub aus der Primär- und Sekundärentstaubung sinnvoll eingesetzt werden kann, um daraus Wasserstoff zu erzeugen. Die entsprechenden Metallpartikel Me stellen aufgrund ihres hohen Metallgehalts (meistens in Form von Eisen) einen wertvollen Stoff dar, der durch das neue Verfahren einem sinnvollen Einsatz zugeführt werden kann.

15

## Ansprüche

1. Verfahren mit den folgenden Schritten:
  - 5 a) Einbringen von Hüttenreststoffen, insbesondere Stahlwerkstäube welche oxidische und metallische Komponenten enthalten, in einen Reaktionsbereich (17),
  - b) Versetzen dieser Hüttenreststoffe mit Wasser,
  - c) intensives Durchmischen,
  - 10 d) Vorgeben einer Wärmemenge, um die Hüttenreststoffe auf einer Temperatur zu halten, die oberhalb von 50<sup>0</sup> C und unterhalb von 500<sup>0</sup> C liegt,
  - e) Entnahme eines wasserstoffhaltigen Gases aus dem Reaktionsbereich (17),
  - f) Entfernen der verbleibenden Hüttenreststoffe aus dem Reaktionsbereich (17).
  
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei im Schritt d) die Wärmemenge bereits im Hüttenreststoff vorhanden ist, bevor dieser Hüttenreststoffe in den Reaktionsbereich (17) eingebracht wird.
  
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Hüttenreststoff einen Erdalkalioxidanteil oder einen Alkalioxidanteil als Zusatzstoff umfasst und im Schritt d) die  
20 Wärmemenge bereitgestellt wird, indem der Erdalkalioxidanteil oder der Alkalioxidanteil mit dem Wasser exotherm reagiert.
  
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei es sich bei dem Zusatzstoff um CaO handelt und wobei der CaO Anteil vorzugsweise zwischen 5 und 30% des Hüttenreststoffs ausmacht.  
25
  
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei der Hüttenreststoff zu 100% aus Feinstaub oder zu 100% aus Grobstaub oder zu 100% aus einer Staubb-  
30 mischung aus Feinstaub und Grobstaub besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Feinstaub, oder Grobstaub, oder die Staubmischung Eisenpartikel mit einem prozentualen Anteil zwischen 8 – 40 % umfasst.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich um ein Batch-Verfahren handelt, bei dem die Schritte a) bis f) wiederholt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich um ein kontinuierlich ablaufendes Verfahren handelt.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Hüttenreststoff für eine Verweildauer von mindestens 5 Minuten in dem Reaktionsbereich (17) verbleibt und wobei die Verweildauer vorzugsweise zwischen 20 Minuten und 150 Minuten beträgt.
- 15 10. Verwendung von Hüttenreststoffen, die Metallstaub (Me) und einen Alkali-oxidanteil oder einen Erdalkalioxidanteil als Zusatzstoff umfassen, um Wasserstoffgas zu erzeugen, indem die Hüttenreststoffe mit Wasser versetzt und durchmischt werden und der Metallstaub (Me) auf einer Temperatur gehalten wird, die oberhalb von 50<sup>0</sup> C und unterhalb von 500<sup>0</sup> C liegt.
- 20 11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei die eine Reaktionszeit von mindestens 5 Minuten eingehalten wird und wobei die Reaktionszeit vorzugsweise zwischen 15 Minuten und 150 Minuten beträgt.
- 25

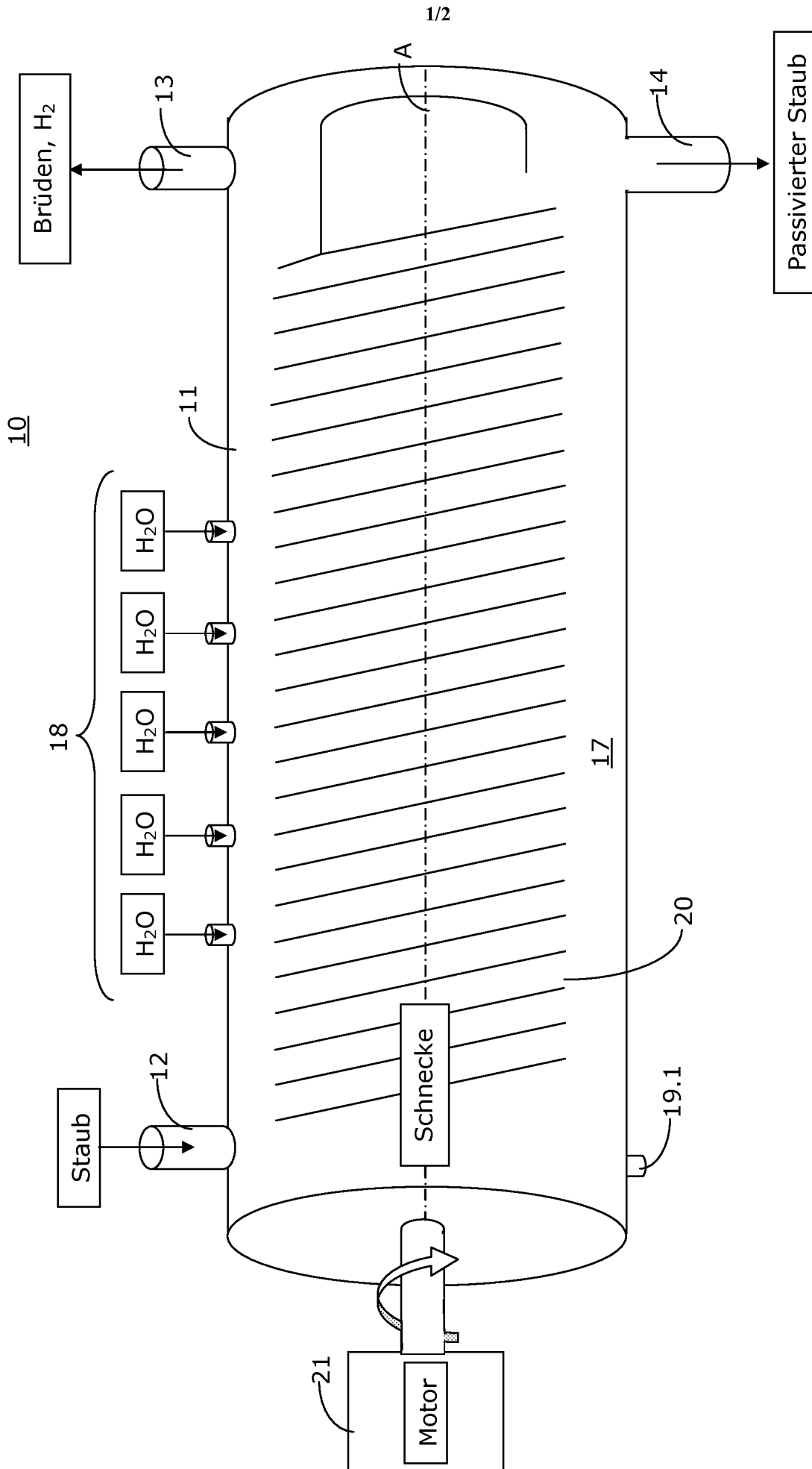
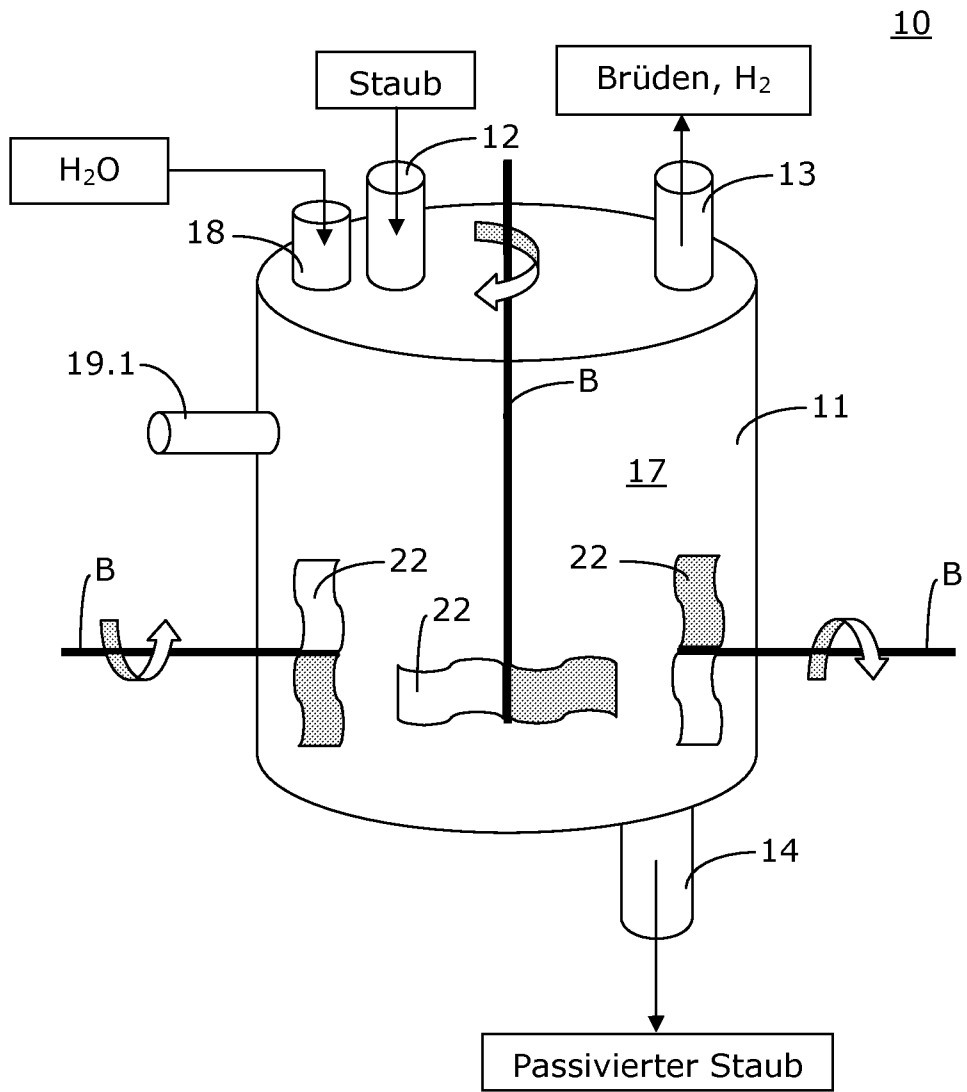


Fig. 1



**Fig. 2**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2009/054959

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C01B3/06 C01B3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C01B C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 42 26 496 A1 (CZARNOWSKI GOTTFRIED VON DIPL [DE]) 21 January 1993 (1993-01-21) abstract figure 1 claims 1-4 page 2, lines 12-15 page 3, lines 19-28	1, 2, 5-9
Y	GB 527 243 A (KELLOGG M W CO) 4 October 1940 (1940-10-04) page 1, lines 15-18, 56-58, 65-82 page 3, lines 5-20, 35-40, 58-64, 122-126	1, 2, 5-9
Y	DE 332 891 C (KVAEFVEINDUSTRI AB) 16 February 1921 (1921-02-16) cited in the application the whole document	1, 2, 5-9
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2009

Date of mailing of the international search report

20/08/2009

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
Alvarez Rodriguez, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/054959

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/070403 A (ALCHEMIX CORP [US]) 12 September 2002 (2002-09-12) abstract claims 1-6,17 page 8, lines 19-23 page 9, line 5 - page 10, line 5	1-11
A	GB 527 242 A (KELLOGG M W CO) 4 October 1940 (1940-10-04) page 2, lines 7-21 claim 1	1
A	JP 06 157003 A (SUMITOMO METAL IND) 3 June 1994 (1994-06-03) abstract	1
A	WO 96/34120 A (VOEST ALPINE IND ANLAGEN [AT]; LEHNER JOHANN [AT]; SCHREY GUENTER [AT]) 31 October 1996 (1996-10-31) abstract claim 1	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/054959
---

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4226496	A1	21-01-1993	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
GB 527243	A	04-10-1940	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
DE 332891	C	16-02-1921	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
WO 02070403	A	12-09-2002	AU 2002254101 B2	20-03-2008
			CA 2440137 A1	12-09-2002
			CN 1505591 A	16-06-2004
			EP 1373131 A1	02-01-2004
			JP 2004529056 T	24-09-2004
			MX PA03008037 A	15-10-2004
			PL 364600 A1	13-12-2004
			US 2003130360 A1	10-07-2003
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
GB 527242	A	04-10-1940	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
JP 6157003	A	03-06-1994	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
WO 9634120	A	31-10-1996	AT 405294 B	25-06-1999
			BR 9606333 A	12-08-1997
			CZ 9603823 A3	14-05-1997
			DE 59606403 D1	08-03-2001
			EP 0766750 A1	09-04-1997
			PL 317963 A1	12-05-1997
			TR 970252 T1	21-03-1997
			US 5853453 A	29-12-1998
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054959

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C01B3/06 C01B3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C01B C22B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 42 26 496 A1 (CZARNOWSKI GOTTFRIED VON DIPL [DE]) 21. Januar 1993 (1993-01-21) Zusammenfassung Abbildung 1 Ansprüche 1-4 Seite 2, Zeilen 12-15 Seite 3, Zeilen 19-28	1, 2, 5-9
Y	GB 527 243 A (KELLOGG M W CO) 4. Oktober 1940 (1940-10-04) Seite 1, Zeilen 15-18, 56-58, 65-82 Seite 3, Zeilen 5-20, 35-40, 58-64, 122-126	1, 2, 5-9
Y	DE 332 891 C (KVAEFVEINDUSTRI AB) 16. Februar 1921 (1921-02-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1, 2, 5-9
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. August 2009	20/08/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Alvarez Rodriguez, C
--	---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054959

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/070403 A (ALCHEMIX CORP [US]) 12. September 2002 (2002-09-12) Zusammenfassung Ansprüche 1-6,17 Seite 8, Zeilen 19-23 Seite 9, Zeile 5 - Seite 10, Zeile 5	1-11
A	GB 527 242 A (KELLOGG M W CO) 4. Oktober 1940 (1940-10-04) Seite 2, Zeilen 7-21 Anspruch 1	1
A	JP 06 157003 A (SUMITOMO METAL IND) 3. Juni 1994 (1994-06-03) Zusammenfassung	1
A	WO 96/34120 A (VOEST ALPINE IND ANLAGEN [AT]; LEHNER JOHANN [AT]; SCHREY GUENTER [AT]) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Zusammenfassung Anspruch 1	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4226496	A1	21-01-1993	KEINE
GB 527243	A	04-10-1940	KEINE
DE 332891	C	16-02-1921	KEINE
WO 02070403	A	12-09-2002	AU 2002254101 B2 20-03-2008
		CA 2440137 A1	12-09-2002
		CN 1505591 A	16-06-2004
		EP 1373131 A1	02-01-2004
		JP 2004529056 T	24-09-2004
		MX PA03008037 A	15-10-2004
		PL 364600 A1	13-12-2004
		US 2003130360 A1	10-07-2003
GB 527242	A	04-10-1940	KEINE
JP 6157003	A	03-06-1994	KEINE
WO 9634120	A	31-10-1996	AT 405294 B 25-06-1999
		BR 9606333 A	12-08-1997
		CZ 9603823 A3	14-05-1997
		DE 59606403 D1	08-03-2001
		EP 0766750 A1	09-04-1997
		PL 317963 A1	12-05-1997
		TR 970252 T1	21-03-1997
		US 5853453 A	29-12-1998